

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-334049

(43)Date of publication of application : 25.11.2003

(51)Int.Cl.

A23L 3/3436  
A23L 3/00  
B01D 53/14  
B01J 20/02  
B32B 5/18  
B32B 27/18  
B65D 81/26

(21)Application number : 2003-066507

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing : 12.03.2003

(72)Inventor : WATANABE YUICHI  
SEKI TAKAHIRO  
OSADA MASATERU  
ITO TAKAYOSHI

(30)Priority

Priority number : 2002068424

Priority date : 13.03.2002

Priority country : JP

(54) LABEL TYPE DEOXIDANT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a label type deoxidant suitable for preserving a much water-containing food.

SOLUTION: This label type deoxidant is characterized by using a laminate film comprising (A) a non-porous waterproof moisture-permeable resin film which has a waterproof property having a water resistance of  $\geq 2,000$  mmH<sub>2</sub>O and a moisture-permeable property having a water permeation degree of  $\geq 1,000$  g/m<sup>2</sup>/24 hr and (B) a finely porous film as an air-permeable layer. The production of rusts from the sheet-like deoxidant can be prevented.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

23.02.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2003-334049  
(P2003-334049A)

(43)公開日 平成15年11月25日(2003.11.25)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマトド(参考)
A 2 3 L 3/3436		A 2 3 L 3/3436	3 E 0 6 7
	3/00		1 0 1 Z 4 B 0 2 1
B 0 1 D 53/14		B 0 1 D 53/14	B 4 D 0 2 0
B 0 1 J 20/02		B 0 1 J 20/02	B 4 F 1 0 0
B 3 2 B 5/18		B 3 2 B 5/18	4 G 0 6 6
審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2003-66507(P2003-66507)

(22)出願日 平成15年3月12日(2003.3.12)

(31)優先権主張番号 特願2002-68424(P2002-68424)

(32)優先日 平成14年3月13日(2002.3.13)

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72)発明者 渡辺 雄一

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦  
斯化学株式会社東京工場内

(72)発明者 関 高宏

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦  
斯化学株式会社東京工場内

(74)代理人 100117891

弁理士 永井 隆

最終頁に続く

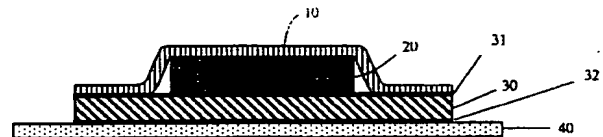
(54)【発明の名称】 ラベル型脱酸素剤

## (57)【要約】

【目的】水分を多く含む食品の保存に適するラベル型脱酸素剤の提供。

【解決手段】ラベル型脱酸素剤において、通気性層として、(A)耐水圧2,000mmH<sub>2</sub>O以上の防水性と透湿度1,000g/m<sup>2</sup>/24時間以上の透湿性を兼ね備えた無孔の防水透湿性樹脂フィルムと(B)微多孔膜との組み合わせからなる積層フィルムを使用する。

【効果】シート状脱酸素剤からの錆の発生が防止される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 粘着層を備えたベース層、熱可塑性樹脂に脱酸素剤を配合した脱酸素樹脂からなるシート状脱酸素体及び通気性層がこの順に積層され、かつ、シート状脱酸素体の周辺部で前記ベース層と前記通気性層とが接着されてなるラベル型脱酸素剤において、前記通気性層が、(A)耐水圧2,000mmH<sub>2</sub>O以上の防水性と透湿度1,000g/m<sup>2</sup>/24時間以上の透湿性を兼ね備えた防水透湿性樹脂フィルムと(B)微多孔膜の組み合わせからなることを特徴とするラベル型脱酸素剤。

【請求項2】 通気性層を構成する(A)防水透湿性樹脂フィルムが、ポリエーテルアミドブロック共重合体であることを特徴とする請求項1に記載のラベル型脱酸素剤。

【請求項3】 通気性層を構成する(A)防水透湿性樹脂フィルムが、直鎖状飽和脂肪族ポリアミド鎖及びポリオキシアルキレン鎖を有する、ポリエーテルアミドブロック共重合体であることを特徴とする請求項2に記載のラベル型脱酸素剤。

【請求項4】 通気性層を構成する(B)微多孔膜が、不織布からなることを特徴とする請求項1に記載のラベル型脱酸素剤。

【請求項5】 複数の請求項1に記載のラベル型脱酸素剤が、ベース層の粘着層により帯状のセパレーター層に粘着してなる、ラベル型脱酸素剤のウェブ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は脱酸素剤組成物配合の樹脂組成物からなるシート状脱酸素体を用いた貼着固定用のラベル型脱酸素剤に関するもので、更に通気性層に耐水性を付与したことで食品への適用時の耐水性を改善したラベル型脱酸素剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】酸素による変質や微生物の繁殖による腐敗を防いで品質保持するために、食品、医薬品等、酸素の影響を受け易い物品の脱酸素包装に脱酸素剤を利用する、所謂、脱酸素包装が広く普及している。この脱酸素包装には、通常、粒状または粉末状の脱酸素剤を通気性を備えた小袋に充填した脱酸素剤小袋が使用されているが、最近では、例えば鉄粉系脱酸素剤のような粉粒状の脱酸素剤を熱可塑性樹脂に配合して成形した脱酸素性樹脂シートを脱酸素体とする脱酸素性能に優れたシート状脱酸素剤が開発されている（特許文献1）。

【0003】上記シート状脱酸素剤は脱酸素剤を熱可塑性樹脂に固定したシート状脱酸素体をフィルムやシートの被覆材料で被覆した多層体として製造することができ、シート状脱酸素剤は、小袋型脱酸素剤と比べて、破袋して脱酸素剤の粉粒体が漏れる恐れがないだけでなく、均一な厚みで薄い偏平状になるので、自動貼着装置に好適に適合する。このようなシート状脱酸素剤の形態

や多層構成の特性に着目してシート状脱酸素剤の片面に粘着層を設けた貼着固定可能な脱酸素剤として、粘着層を有するベース層、脱酸素層及び通気性層がこの順に積層され、かつ、脱酸素層周縁の外縁部では通気性層が直接ベース層に接着されてなる脱酸素層の露出のないラベル型脱酸素剤が、提案されている。（特許文献2、3）

【0004】しかしながら、従来の鉄を脱酸素剤の主剤とするラベル型脱酸素剤は、収納物品に接する面に位置する通気性層には、通気性を高くして脱酸素性能を確保するために、通常、針による開孔や延伸による多孔化等の処理を施した多孔性材料を配しているもので、水分を多く含む食品等の包装体に使用した場合、使用条件によっては水分が通気性層面の孔からシート状脱酸素体の内部に染み込んで脱酸素剤成分や錆を溶かし、これがラベル型脱酸素剤の外部表面に染み出し、包装体の外観を損ねたりする場合があった。これらの問題点を解決するために通気性層に無孔の膜を使用し、断面からの酸素透過により酸素吸収させることにより、錆の表出を防ぐことが公知技術として知られているが、鉄を主剤とする水分依存型のシート状脱酸素剤の場合には、脱酸素反応を進行させるために必須となる水分を、断面から酸素と共に透過させる必要があり、脱酸素速度が遅くなるという問題があった。

【特許文献1】特開平2-72851号公報

【特許文献2】特開平7-219430号公報

【特許文献3】特開平10-290915号公報

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、水分を多く含む食品等に適用した場合にも脱酸素剤成分や錆がラベル型脱酸素剤の外部表面に染み出すおそれのないラベル型脱酸素剤を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、ラベル型脱酸素剤において、通気性層として、耐水圧2,000mmH<sub>2</sub>O以上の防水性と透湿度1,000g/m<sup>2</sup>/24時間以上の透湿性を兼ね備えた防水透湿性樹脂フィルムと微多孔膜との組み合わせからなる積層フィルムを使用することにより、脱酸素速度をほとんど低下させることなく上記課題を解決できることを見出し、この知見を基に本発明を完成させた。

【0007】本発明は、粘着層を備えたベース層、熱可塑性樹脂に脱酸素剤を配合した脱酸素樹脂からなるシート状脱酸素体及び通気性層がこの順に積層され、かつ、シート状脱酸素体の周辺部で前記ベース層と前記通気性層とが接着されてなるラベル型脱酸素剤において、前記通気性層が、(A)耐水圧2,000mmH<sub>2</sub>O以上の防水性と透湿度1,000g/m<sup>2</sup>/24時間以上の透湿性を兼ね備えた防水透湿性樹脂フィルムと(B)微多孔膜の組み合わせからなることを特徴とする、耐水性を改善した

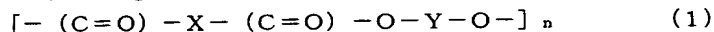
ラベル型脱酸素剤に関する。また、複数の前記ラベル型脱酸素剤が、ベース層の粘着層により帯状のセパレータ層に粘着してなる、ラベル型脱酸素剤ウェブに関する。

【0008】本発明のラベル型脱酸素剤は、粘着層を備えたベース層／熱可塑性樹脂に鉄系脱酸素剤を分散した脱酸素樹脂からなるシート状脱酸素体／通気性層を主要な構成要素とする。以下にその構成について詳しく説明する。

#### 【0009】(1) 通気性層

通気性層は、シート状脱酸素体を被覆して被保存物との直接接触を防止すると共に、シート状脱酸素体に配合された脱酸素剤が酸素を吸収するために、水蒸気及び酸素の透過を適切に行う機能を有する層である。本発明における通気性層は、(A)耐水圧2,000mmH<sub>2</sub>O以上の防水性と透湿度1,000g/m<sup>2</sup>/24時間以上の透湿性を兼ね備えた防水透湿性樹脂フィルムと(B)微多孔膜からなる実質的に無孔の積層フィルムからなる。通気性層は、(A)防水透湿性樹脂フィルムを外気及び収納物品側に、(B)微多孔膜をシート状脱酸素体側となるように配する。

【0010】(A)防水透湿性樹脂フィルムは、耐水圧が2,000mmH<sub>2</sub>O以上、透湿度が1,000g/m<sup>2</sup>/24時間以上の熱可塑性樹脂フィルムである。耐水圧が3,000mmH<sub>2</sub>O以上、透湿度が2,000g/m<sup>2</sup>/24時間以上であるのが好ましく、耐水圧が4,000mmH<sub>2</sub>O以上、透湿度が2,500g/m<sup>2</sup>/24時間



(1)式で、Xは、直鎖状飽和脂肪族ポリアミド鎖であり、炭素数4～14の炭化水素鎖を有するラクタムもしくはアミノ酸から、または炭素数6～12の脂肪族ジカルボン酸と炭素数6～9の脂肪族ジアミンから製造され、平均分子量は300～15,000である。Yは、ポリオキシアルキレン鎖であり、一種以上の直鎖もしくは分岐脂肪族ポリオキシアルキレングリコールからなり、分子量6,000以下である。nは、ポリエーテルアミドブロック共重合体の固有粘度が0.8～2.05となるために十分な繰り返し単位の数を示す。米国特許4331786号公報に記載されているものが使用できる。

【0016】(A)防水透湿性樹脂フィルムは、実質的にフィルム表面あるいは内部に開孔処理を施していない熱可塑性樹脂フィルムが使用される。(A)防水透湿性樹脂フィルムは、耐水圧が高いので、脱酸素剤内への水蒸気以外の水の浸入を防ぐことができるため、脱酸素剤内に過剰な水分が入ることによる錆の発生や酸素吸収性能の低下を抑えることができる。

【0017】(B)微多孔膜は、通気性の高い多孔性材料からなり、(A)防水透湿性樹脂フィルムのシート状脱酸素体側に積層されたフィルムである。(B)微多孔膜の酸素透過度が高いので、(A)防水透湿性樹脂フィルムの酸

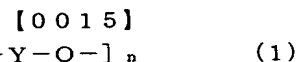
以上であるのがより好ましい。

【0011】耐水圧は、JIS-L-1092B法(高水圧法)に準拠して測定される。耐水圧が2,000mmH<sub>2</sub>O未満であると、水分を多く含む食品に使用した場合、過剰な水分がラベル型脱酸素剤内に染み込んで錆が発生したり、酸素吸収能力が低下したりするという問題やラベル型脱酸素剤内で発生した錆が外に染み出してしまうという問題がある。

【0012】透湿度は40℃-90%相対湿度の条件下で、JIS-Z-0208に準拠して測定される。透湿度が1,000g/m<sup>2</sup>/24時間未満であると、通気性層を通してシート状脱酸素剤に供給される水分が十分でなく、脱酸素速度が遅くなるという問題がある。

【0013】(A)防水透湿性樹脂フィルムの厚みについては、上記の防水性及び透湿度が得られていれば特に制限はないが、物理的強度や柔軟性の確保等の点から、2μm以上200μm以下が好ましく、10μm以上100μm以下の厚さがより好ましい。

【0014】(A)防水透湿性樹脂フィルムの材料としては、透湿性、価格、他樹脂との親和性などの点から、ポリエーテルアミドブロック共重合体のフィルムが使用される。ポリエーテルアミドブロック共重合体とは、反応基末端を有するポリエーテル単位と反応基末端を有するポリアミド単位との共重縮合で得られる共重合体である。具体的には、(1)式で表される繰り返し単位を有するポリエーテルアミドブロック共重合体である。



酸素透過度が必ずしも高くなくても、当該微多孔膜の端部断面からの酸素透過により、十分な脱酸素速度を得ることができる。

【0018】(B)微多孔膜を構成する材料としては、酸素透過性の高いものであれば良く、耐水性不織布、ポリオレフィン微多孔フィルム、合成紙などが挙げられる。これらの中でも、通気性、透湿性、撥水性、引き裂き強度などの点から、熱可塑性樹脂からなる不織布が好ましい。熱可塑性樹脂不織布の材質としては、ポリオレフィン系、ポリエステル系、ポリアミド系などがあり、さらに製造方法の違いにより、スパンボンド、メルトブロー、カーディング、エアレイなどの種類がある。また、その断面構造が、単一構造のものと芯鞘構造のものがある。これらの中で、ポリオレフィン系またはポリエステル系の不織布がより好ましく、高密度ポリエチレンスパンボンド不織布が最も好ましい。高密度ポリエチレンスパンボンド不織布は低融点であるため、ベース層との積層をヒートシールによる加熱接着で行う場合に、接着が容易であるという利点もある。

【0019】微多孔膜の酸素透過度は透気度で表わされる。微多孔膜の透気度は、JIS-P-8117に定めるガーレー式透気度測定方法にて測定され、1000秒

／100cc以下、好ましくは500秒／100cc以下である。(B)微多孔膜の厚みについては、酸素透過性が得られていれば特に制限はないが、物理的強度や柔軟性の確保等の点から、10 $\mu$ m以上1000 $\mu$ m以下が好ましく、30 $\mu$ m以上500 $\mu$ m以下の厚さがより好ましい。

【0020】通気性層は、(A)防水透湿性樹脂フィルム及び(B)微多孔膜のみからなる積層体で構成されても良いし、それぞれの特性及び機能を阻害しない範囲で、他成分からなる他の1層以上の層との積層体で構成されても良い。積層体を製造する方法としては、接着剤を用いたドライラミネート法や押し出しラミネーション等の公知の積層フィルム製造方法が用いられる。通気性層をこのような構成とすることで、微多孔膜の断面からの透過だけでは不十分な水分の供給を防水透湿性樹脂フィルム表面からの透過で補うことができるので、酸素吸収反応に十分な水分をシート状脱酸素体に供給することが可能となり、通気性層表面が無孔であっても脱酸素速度が速いラベル型脱酸素剤を得ることができる。

【0021】また、通気性層に印刷を付加することもできる。その際には、(A)防水透湿性樹脂フィルムの上に印刷を行い、さらにその上に最外層として有孔の透明フィルムを追加的に積層する方法が好ましい。また、(A)防水透湿性樹脂として透視可能なフィルムを用い、該(A)樹脂フィルムの裏面に印刷層を設ける方法も好ましい。このような方法により、印刷インキが収納物品に接触することを防止できる。

【0022】ラベル型脱酸素剤における通気性層は、シート状脱酸素体断面の露出を防ぐために、シート状脱酸素体より寸法を大きくし、シート状脱酸素体の外周部で接着層を介してベース層と接着するのが好ましい。図1及び図2に例を示す。なお、通気性層はシート状脱酸素体に接着していても接着していなくてもよいが、接着固定する場合には、接着部分が水蒸気または酸素のシート状脱酸素体への通気を実質的に妨げないよう配慮する。

【0023】(2)シート状脱酸素体  
本発明のシート状脱酸素体は、熱可塑性樹脂に脱酸素剤を分散した脱酸素樹脂組成物からなり、かかる脱酸素樹脂組成物が少なくとも1軸方向に延伸された微多孔性のシート状小片である。

【0024】脱酸素樹脂層に用いられる熱可塑性樹脂としては、オレフィン系樹脂が好ましく、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、ポリメチルペンテン等が挙げられる。

【0025】脱酸素剤としては、例えば、鉄粉等に代表される金属成分を主剤とする金属系脱酸素剤、またアスコルビン酸類、多価アルコール類、多価フェノール類等の有機成分を主剤とする有機系脱酸素剤を挙げることができる。特に、鉄粉系脱酸素剤が好ましい。鉄粉系脱

素剤は、鉄粉及びハロゲン化金属塩を含む組成物からなり、特に、鉄粉の表面にハロゲン化金属塩を被覆又は分散付着させたものが好適に用いられる。前記組成物は、さらに必要に応じて、活性炭、石灰、珪藻土、ゼオライト、無機塩等の助剤成分を含有させることができる。

【0026】鉄粉系脱酸素剤に用いられる鉄粉としては、還元鉄粉、電解鉄粉、噴霧鉄粉等が例示され、鉄粉粒子は細かい方が好ましく、特に、平均粒径200 $\mu$ m以下が好ましく、平均粒径150 $\mu$ m以下がより好ましい。ハロゲン化金属としては、例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化バリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化バリウム、臭化カルシウム、臭化マグネシウム、沃化ナトリウム、沃化カリウム、沃化バリウム、沃化カルシウム、沃化マグネシウム等が用いられる。ハロゲン化金属は、鉄粉100重量部に対し、0.1～15重量部、好ましくは0.1～5重量部の範囲で用いられる。

【0027】シート状脱酸素体は、前記の熱可塑性樹脂15～75重量%に対し脱酸素剤を85～25重量%の割合で混練、溶融してシート化し、少なくとも1軸方向に延伸して製造される。延伸倍率は1.5～15倍が好ましく、3～12倍がさらに好ましい。シート状脱酸素体は、延伸によって微多孔質化されている。延伸して得られるシート状脱酸素体の厚さは、目的や用途に応じ適宜選ばれるが、通常は、0.05～3mmの範囲にある。

【0028】本発明のラベル型脱酸素剤が片面吸収タイプのシート状脱酸素剤として実用レベルの脱酸素性能を有するためには、シート状脱酸素体の酸素吸収速度は好ましくは100ml/m<sup>2</sup>/Hr(25℃)以上、より好ましくは200ml/m<sup>2</sup>/Hr(25℃)以上であり、延伸条件を前記範囲で選択してシート状脱酸素剤を微多孔質化することによって達成される。

【0029】なお、シート状脱酸素剤は、目的に合致するものであれば、含まれる脱酸素剤、製法等は必ずしも限定されない。具体的には、還元性の無機物や有機物を主剤とする脱酸素剤組成物を熱可塑性樹脂に分散させシート化したもの、またポリオレフィン、ポリアミド等の熱可塑性樹脂中にコバルト、鉄等の遷移金属触媒を分散したものをシート化したものが挙げられる。中でも脱酸素性能の点から、鉄粉主剤の脱酸素剤組成物を含む樹脂シートが好ましく、特に、熱可塑性樹脂に鉄粉主剤の脱酸素組成物を分散した樹脂シートを延伸して微多孔質化したシートが好適に用いられる。

【0030】本発明では、前記したシート状脱酸素体に、さらに切り込みを入れる処理あるいは開孔を施す処理をして柔軟性を付与することができる。酸素吸収反応に水分を必要とする上記シート状脱酸素体は、水分依存型、自力反応型何れの脱酸素剤としても使用できるが、保存対象物から蒸散する水分を利用する水分依存型脱

素剤として使用する方が製造上また取り扱い上からも好ましい。

【0031】また、シート状脱酸素体に、吸湿層、保水層、ガス吸着層、ガス発生層、脱臭層等の層を別に加えることができる。この場合、シート状脱酸素体の酸素吸収性能を阻害しないように配慮する。例えば、別に設ける層は、シート状脱酸素体の通気性層に面する側とは反対の面に積層接着する。また、別に設ける層または別に設ける層とその接着剤層に通気孔を設けて、シート状脱酸素体と通気性層の間に載置または接着し積層する。特に、(A)防水透湿性樹脂フィルムの透湿性と(B)微多孔膜の酸素透過性を確保することが重要である。

【0032】特に、脱臭層をシート状脱酸素体に積層することにより、脱臭効果が得られる。脱臭層は、脱臭剤を配合した通気性材料からなる。脱臭剤としては、活性炭が好ましい。脱臭層に使用される活性炭は粒径が200メッシュふるいを通過する200メッシュアンダーの粉末活性炭が好ましく、350メッシュふるいを通過する350メッシュアンダーの微粉末活性炭がより好ましい。通気性材料としては、濾紙、セルロースパルプ、セルロース繊維、不織布等が例示される。脱臭層の接着方法としては、通常用いられる押し出しラミネート法、ドライラミネート法、ホットメルト接着法が挙げられるが、特に押し出しラミネート法が好ましい。

【0033】好ましい脱臭層としては、粉末活性炭とパルプを主成分とするバインダーとを混合、抄紙した活性炭含有紙（以下、活性炭紙と略称）、繊維状活性炭と樹脂繊維とを混合した不織布が挙げられる。コスト、取り扱い性などの点から活性炭紙が好ましい。活性炭紙の活性炭含有量は、5重量%以上が好ましい。

【0034】(3) ベース層：ベース層は、シート状脱酸素体とセパレーター層との間に介在する層である。ベース層は、通常、基材と粘着層からなる。ベース層とセパレーター層とは、ベース層に固定された粘着層を介して剥離可能に接着される。ベース層とシート状脱酸素体とは、接着層を介して接着されてもよいが、接着されていなくともよい。ベース層は、シート状脱酸素体の外周部で通気性層の(B)微多孔膜と、接着層を介して接着される。

【0035】また、ベース層を粘着層単独とし、シート状脱酸素体とセパレーター層との間に介在させることも可能である。この場合、ベース層（粘着層）は、シート状脱酸素体とはシート状脱酸素体の裏面で、通気性層の(B)微多孔膜とはシート状脱酸素体の外周部で接着される。

【0036】ベース層に使用される粘着層は、粘着剤からなり、ベース層と後述のセパレーター層とを接着する役割を果たす。また、ラベル型脱酸素剤の使用時、セパレーター層を剥がした後、ラベル型脱酸素剤を包装容器内に貼着固定化する役割を果たす。粘着層は、主成分と

して、例えば、アクリルタイプ、スチレン-イソブレン-スチレンタイプ、スチレン-ブタジエンタイプ、スチレン-ブタジエン-スチレンタイプ、スチレン-エチレン/ブチレン-スチレンタイプからなるコポリマー及びブロックコポリマーからなる群から選ばれた少なくとも1種の粘着剤、またはこれらの粘着剤の組み合わせを用いるのがよい。また、粘着力の調整のために、これらの主成分の他にタッキファイヤーなどの添加剤を適宜加えたものでもよい。粘着層を設ける手段には、コーティング、ラミネート等、公知の従来法が適用できる。

【0037】ベース層に使用される基材としては、プラスチックフィルム、不織布、紙等が用いられる。基材の片面に粘着層を設け、他面には必要に応じ接着層を設けることにより、ベース層が形成される。特に、基材に熱可塑性樹脂フィルムをラミネートし、通気性層とヒートシール可能な接着層とする方法も好ましい構成である。

【0038】ベース層に基材を用いた構成の場合、基材の粘着層側の面に各種の表示を印刷し透明な粘着剤を使用することにより、表示ラベルの機能をもたせることができる。この場合、商品名、注意書き等の印刷表示は、ラベル型脱酸素剤を内側に貼着した透明な包装体の外側から容易に確認できる。また、印刷に隠蔽性をもたせたり、不透明な基材を用いたり、あるいは、不透明な接着層または粘着層を用いたりすることは、ラベル型脱酸素剤の内部を隠蔽した美観を保ち、商品価値を損ねない意味で好ましい。

【0039】また、接着層は、シート状脱酸素体の周辺部でベース層と通気性層の(B)微多孔膜とを接着する役割を果たす。本発明で言う接着とは、粘着剤による粘着、各種接着剤やホットメルト剤による接着および加熱融着するヒートシール等を含め、両被接着面が固定されることを指し、前記通気性層の場合も同様である。接着層を設ける手段には、コーティング、ラミネート等、公知の従来法が適用できる。

【0040】(4) セパレーター層：セパレーター層は、使用前ベース層の粘着面を保護する役割を果たすと共に、ラベル型脱酸素剤の連なったウェブの支持体として機能する層であり、ラベル型脱酸素剤の使用時には剥離される。セパレーター層としては、シリコン樹脂、パラフィンワックス等の離型剤をコートした紙、フィルム、金属箔等が使用できる。離型剤の種類は、ベース層に設けられた粘着層の特性に応じて適度な剥離性が得られるように選ばれる。

【0041】セパレーター層の材料は、ラベル型脱酸素剤または連続ラベル型脱酸素剤の製造および使用の際に要求される機械的強度を満たすものであればよく、加工条件によって他の層との間に寸法差が生じ、反り、剥離等が発生しないよう、剛性、収縮率、吸湿性等を考慮して適宜選択される。一般的には紙が用いられるが、近年の食品製造環境無塵化の動きに対応するには、加工時に

紙粉の発生しない、プラスチックフィルムまたは金属箔を用いることが好ましい。

【0042】本発明のラベル型脱酸素剤においては、前記セパレーター層、粘着面を有するベース層、シート状脱酸素体及び通気性層が積層される。また、帯状の前記セパレーター層にラベル型脱酸素剤が断続的に連なって接着されることにより、ラベル型脱酸素剤の連続体（ウェブ）が形成される。

【0043】本発明のラベル型脱酸素剤は、平板状で表面は平滑で薄く、十分な柔軟性を備え、貼着固定性が良く、また異物感もない。その厚さは、通常、0.1～5 mmの範囲、好ましくは0.2～3 mmの範囲から選ばれるが、連続体の巻き取り、貼着機での取り扱いに支障を来さないためには薄い方がよい。また、一個一個の形状も、使用目的に応じて、例えば、正方形、長方形、円形、楕円形等、自在に選択することができる。

【0044】本発明の各ラベル型脱酸素剤は、通気性層（(A)防水透湿性樹脂フィルム／(B)微多孔膜）／シート状脱酸素体／接着層／ベース層／粘着層を中央部の基本構成とし、通気性層（(A)防水透湿性樹脂フィルム／(B)微多孔膜）／接着層／ベース層／粘着層をシート状脱酸素体周辺部の基本構成とする。通気性層とベース層の間に脱臭層を設ける等、(A)防水透湿性樹脂フィルムの透湿性と(B)微多孔膜の酸素透過性がシート状脱酸素体に対して確保されれば、他の層を付加することは差し支えない。

【0045】

【実施の態様】本発明のラベル型脱酸素剤を製造するには、例えば次の方法が採用される。

（方法1）予め片面にセパレーター層を粘着させ他面に露出した粘着面を有するセパレーター層付ベース層の粘着面に、シート状脱酸素体を粘着固定し、その上から通気性層をベース層を完全に覆うように重ね合わせ、シート状脱酸素体の外縁を押圧して通気性層をベース層に完全に接着させる。次いで、抜き型にてシート状脱酸素体の外縁を上からベース層まで型抜き（半抜き）し、最後に、ラベル型脱酸素剤を残して外側のベース層及び通気性層をセパレーター層から剥がし去ることによって、ラベル型脱酸素剤ウェブが製造される。

【0046】（方法2）片面に塗布した粘着剤にセパレーター層を粘着させ他面に露出したヒートシール剤面を有するセパレーター層付ベース層を準備する。セパレーター層付ベース層のヒートシール剤面上に、シート状脱酸素体及び通気性層を重ね合わせる。シート状脱酸素体の周辺部に、所定の形状の加熱用治具を上から押し当ててシート状脱酸素体の外縁でベース層と通気性層とを加熱接着する。最後に、抜き型でシート状脱酸素体の外縁を上からベース層まで半抜きし、最後に、ラベル型脱酸素剤を残して外側のベース層及び通気性層をセパレーター層から剥がし去ることによって、ラベル型脱酸素剤ウ

ェブが製造される。

【0047】（方法3）通気性層の(B)微多孔膜面に塗布した通気性、透湿性を有する粘着剤にシート状脱酸素体を接着する。この上に、裏面に塗布した粘着剤にセパレーター層を粘着させたベース層を重ね、シート状脱酸素体の外周部でベース層と通気性層とを(B)微多孔膜面に塗布した通気性、透湿性を有する粘着剤を介して接着する。最後に、抜き型でシート状脱酸素体の外縁を半抜きし、半抜きした外側の余分な部分をセパレーター層から剥がし去ることにより、ラベル型脱酸素剤が製造される。

【0048】上記に何れの方法でも、帯状のセパレーター層の上にラベル型脱酸素剤が間欠的に連なってなるラベル型脱酸素剤の連続体（ウェブ）を製造することができ、製造工程を連続化することも可能である。勿論、上記の方法で、半抜きせず、抜き型をセパレーター層まで貫通させて抜き切れれば、個別のラベル型脱酸素剤製品を得ることができる。また連続体を切断することによっても、個別品の製造ができる。尚、本発明のラベル型脱酸素剤の製造方法は、本発明の要件を満たすものであればよく、上記方法に必ずしも制限されない。

【0049】

【実施例】実施例により本発明を説明する。尚、本発明は実施例に限定されない。

【実施例1】

<通気性層の製造>押出ラミネート装置により、繰り出した高密度ポリエチレンスパンボンド不織布（デュボン社製、商品名「タイベック」）の帯上に、ポリエーテルアミドブロック共重合体樹脂（エルフ・アトケム社製、商品名「PEBAX MV3000SA」；耐水圧10,000 mmH<sub>2</sub>O、透湿量5,000 g/m<sup>2</sup>/24時間）を押出速度25 kg/時間で押出し、フィルム厚み25 μmになるようにライン速度を調節し、樹脂膜を積層後、ニップロールにより加圧圧着させた。これをスリットすることにより、(A)無孔ポリエーテルアミドブロック共重合体防水透湿性樹脂フィルム／(B)高密度ポリエチレンスパンボンド不織布（微多孔膜）からなる、厚さ25 μmの帯状長尺の通気性層フィルムを得た。

【0050】<シート状脱酸素体の製造>鉄粉100重量部に対して塩化カルシウム2.5重量部の割合で塩化カルシウムを被覆した鉄粉（平均粒径70 μm）100重量部と高密度ポリエチレン40重量部とを混練押出してシート状脱酸素樹脂組成物とした後、縦方向5倍に延伸して微多孔質化された帯状の脱酸素樹脂シート（厚さ0.6 mm）を製造した。この脱酸素樹脂シートの酸素吸収速度は200 ml O<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>/hr以上（25℃）であった。

【0051】得られた原反の脱酸素樹脂シートを、4 mm間隔の平行格子状の刃を備えるロールに通して押圧し、シート残部の厚みが0.06 mmとなる切れ込み深



さで、原反シートの片面に平行格子状切れ込みを入れた。続いて前記切れ込み処理した原反シートを長方形に型抜きし、黒灰色の長方形のシート状脱酸素体（長辺20mm×短辺18mm、厚さ0.6mm）を準備した。

【0052】＜セパレーター層付きベース層フィルムの製造＞ベース層として、帯状（幅36mm）長尺の坪量40g/m<sup>2</sup>のレーヨン不織布を使用し、その両面にアクリル系粘着剤を塗工した。粘着剤を塗布した層の一方を粘着層、他方を接着層と称する。粘着層に、両面シリコンコートした同幅寸法の帯状長尺の離型紙をセパレーター層として貼着した。これをセパレーター層付きベース層フィルムと称する。

【0053】＜ラベル型脱酸素剤の製造＞まず、第一工程では、前記帯状長尺のセパレーター層付きベース層フィルムのもう片側の粘着剤が塗布された接着層面上に、切れ込み処理面を上（貼着しない側）にした前記シート状脱酸素体を、長方形の短辺を帯方向に直角にして、35mmの平行間隔を設けて断続的に貼着した。第二工程では、前工程からのベース層の上にシート状脱酸素体を挟んで前記帯状長尺の通気性層フィルムを重ね、シート状脱酸素体の周辺部をベース層の接着層面に押圧し、長方形シート状脱酸素体の周辺部で通気性層とベース層とを接着層を介して接着した。第三工程では、シート状脱酸素体の周辺部の通気性層とベース層との接着部に、上から抜き型（長方形；長辺32mm×短辺30mm）を下ろし、最下層のセパレーター層を残して通気性層／接着層／ベース層／粘着層からなる接着部分を長方形に打ち抜いた。第四工程では、型抜きした長方形のシート型脱酸素体を含む部分を残してその周囲の通気性層／接着層／ベース層／粘着層を剥ぎ取り、プラスチック製巻芯（径130mm）に巻き取り、ロール体とした。かくて、帯状のセパレーター層（離型紙）上に長方形のラベル型脱酸素剤（長辺32mm×短辺30mm）がセパレーター層に貼着されたラベル型脱酸素剤の連続体（ウェブ）からなるロールを得た。

【0054】＜評価＞

#### ①脱酸素性能試験

KON（15μm）／PE（20μm）／LLDPE（60μm）から構成されるガスバリアー性フィルムからなる3方シール袋（内寸100mm×100mm）の内部に、上記のラベル型脱酸素剤のセパレーター層を剥がし現れた粘着面を貼り付けて、ラベル型脱酸素剤を固定した。このラベル型脱酸素剤を貼着した袋に、蒸留水5mlを含浸させた綿と空気50mlを入れ、袋口をヒートシールして密閉して包装袋を作成した。同様にして包装袋を3袋作成し、25℃の室内に保存した。15時間後、袋内空間の酸素濃度をガスクロマトグラフにて測定したところ、3袋とも0.1容量%未満まで脱酸素していた。

#### 【0055】②食品実装試験

KON（15μm）／PE（20μm）／LLDPE（60μm）から構成されるガスバリアー性フィルムからなる3方シール袋（180mm×250mm）の内部に、上記のラベル型脱酸素剤のセパレーター層を剥がし現れた粘着面を貼り付けてラベル型脱酸素剤を固定した。このラベル型脱酸素剤を貼着した袋に、スライスハム約50gを入れ、空気50mlとともに袋口をヒートシールして密閉した。このスライスハム包装体を、ラベル型脱酸素剤上にスライスハムが直接載るようにし、ラベル型脱酸素剤を貼着したバリアー性フィルム面が下側になるように置き、さらにスライスハムの上にガスバリアー性フィルム越しに約200gの水袋を重しとして載せ、ラベル型脱酸素剤がスライスハムに密着する状態にした。同様にしてラベル型脱酸素剤上にスライスハムが直接載ったスライスハム包装体を5袋作成した。これらの包装体を5℃下に保存した。30日後、ラベル型脱酸素剤及びスライスハムの外観の状態を観察したところ、5袋ともラベル型脱酸素剤表面及びスライスハムの外観に異常は見られなかった。

【0056】〔実施例2〕シート状脱酸素剤を作製する際に、鉄粉を被覆する塩として臭化ナトリウムを鉄粉100重量部に対して臭化ナトリウム2.5重量部の割合となるようにした以外は、実施例1と全く同様にしてラベル型脱酸素剤を作製し、評価した。実施例1と同様にして脱酸素性能を測定したところ、15時間で袋内の酸素が0.1容量%未満となった。また、食品実装試験でも実施例1と同様に30日後の観察で異常は認められなかった。

【0057】〔比較例1〕通気性層として、開孔処理したPET／PEをドライラミネーションにて耐水耐油紙に積層したものを、PETを収納物品側に使用した以外、全て実施例1と同様にして、帯状のセパレーター層（離型紙）上に長方形脱酸素剤（長辺32mm×短辺30mm）が貼着されたラベル型脱酸素剤連続体のロールを得た。このラベル型脱酸素剤を用い、実施例1と同様に、脱酸素性能試験および食品実装試験を行った。

①脱酸素性能試験では、3袋とも0.1容量%未満まで脱酸素した。しかしながら、②食品実装試験では、5袋中1袋のラベル型脱酸素剤の表面に錆の発生が認められた。

【0058】〔比較例2〕通気性層として、開孔処理していないPET／PEをドライラミネーションにて耐水耐油紙に積層したフィルムを、PETを収納物品側に使用した以外、全て実施例1と同様にして、帯状のセパレーター層（離型紙）上に長方形脱酸素剤（長辺32mm×短辺30mm）が貼着されたラベル型脱酸素剤連続体のロールを得た。このラベル型脱酸素剤を用い、実施例1と同様に、脱酸素性能試験および食品実装試験を行った。

①脱酸素性能試験では、3袋とも保存15時間では10

±0.5容量%までしか脱酸素せず、脱酸素速度が遅いことが明らかだった。

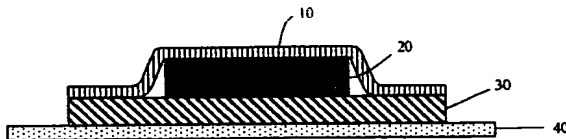
【0059】以上から明らかなように、本発明のラベル型脱酸素剤は、保存15時間後には袋内の酸素濃度が0.1容量%未満にまで脱酸素した。これは、(A)防水透湿性樹脂フィルム層を構成するポリエーテルポリアミドブロック共重合体が開孔を有していないにもかかわらず、その透湿性が高いため、十分な量の水分が素早くシート状脱酸素体に供給され、かつ、(B)微多孔膜の通気性が高いため、酸素が十分な速度でシート状脱酸素体に供給されたため、脱酸素剤として素早い脱酸素作用が得られたと考えられる。

【0060】また、本ラベル型脱酸素剤は、(A)防水透湿性樹脂フィルム層を構成するポリエーテルポリアミドブロック共重合体樹脂層が開孔を有していないにもかかわらず、その透湿性が高く、かつ防水性が高いため、錆のしみ出しは視認されなかった。

【0061】

【発明の効果】本発明のラベル型脱酸素剤は、通気性層に(A)防水性と透湿性を兼ね備えた樹脂フィルムと(B)微

【図1】



酸素体に配合された脱酸素剤からの錆のしみ出しが防止される。

【0062】また、(A)防水透湿性樹脂フィルム層の透湿性が高いため、保存対象物から蒸散する水分が当該樹脂フィルムを透過してシート状脱酸素体に素早く供給されること、及び、(B)微多孔膜の酸素透過性が高いため、雰囲気中の酸素が当該膜を透過してシート状脱酸素体に素早く供給されることにより、脱酸素速度の低下が防止される。本発明のラベル型脱酸素剤は、水分を多く含む食品の速い脱酸素保存に好適に適用できる。

【図面の簡単な説明】

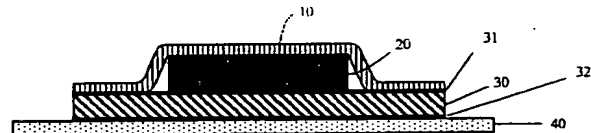
【図1】 ラベル型脱酸素剤の断面図

【図2】 粘着層を明確にしたラベル型脱酸素剤の断面図

【符号の説明】

- 10 通気性層
- 20 シート状脱酸素体
- 30 ベース層
- 40 セパレーター層
- 31 接着層
- 32 粘着層

【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

B 3 2 B 27/18

B 6 5 D 81/26

F I

B 3 2 B 27/18

B 6 5 D 81/26

ターマコード\* (参考)

G

R

(72)発明者 長田 昌輝

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号 三菱瓦斯化学株式会社内

(72)発明者 伊藤 隆欣

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京工場内

Fターム(参考) 3E067 AB99 BA15A BA15B BA15C  
BB06A BB06B BB06C BB14A  
BB14B BB14C BB24A BB24B  
BB24C BC04A BC04B BC04C  
CA03 CA07 CA10 EE21 EE25  
GB13 GD01 GD02  
4B021 MC04 MP08  
4D020 AA02 BA04 BA07 BA19 BB01  
CA02 DA03 DB20  
4F100 AA06 AB02 AK01C AK05  
AK46D AK48D AK54D AL02D  
AR00D AT00A BA04 BA05  
BA07 BA10A BA10D BA10E  
CA09C CB05B DE01 DG15  
DG15E DJ06E DJ10E EC01  
EH17 EJ19 EJ37 GB90 JB16C  
JD02D JD03 JD04D JD05D  
JL13B JL14E JM02E YY00D  
4G066 AA02B AA36D AC13C AC22C  
AC26C BA02 BA03 BA05  
BA20 BA36 BA38 CA37 DA03  
EA07 FA01 FA20 FA27